



⑱ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 06 925 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 06 925.8
㉔ Anmeldetag: 20. 2. 97
㉕ Offenlegungstag: 27. 8. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 22 C 29/00
C 04 B 41/88
C 04 B 35/74
C 22 C 1/09
B 22 F 3/26
B 22 F 9/18
B 22 D 19/02

DE 197 06 925 A 1

⑦① Anmelder:
Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

⑦② Erfinder:
Weißkopf, Karl, Dr., 70771 Leinfelden-Echterdingen,
DE; Tschirge, Tanja, 90443 Nürnberg, DE; Rauscher,
Steffen, 89073 Ulm, DE; Scheydecker, Michael,
89278 Nersingen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 44 47 130 A1
US 55 35 857
US 49 88 645
US 45 85 618
US 40 33 400
US 36 66 436
EP 03 68 785 B1
EP 03 68 784 B1
WO 9 33 192 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern, Keramik-Metall-Verbundkörper und deren Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Keramik-Metall-Verbundkörpern, Keramik-Metall-Verbundkörper und deren Verwendung.
Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Schmelzinfiltration und der simultanen oder verzögerten Austauschreaktion von Keramik- oder Metall-Keramik-Grünkörpern oder Sinterkörpern, die aus Nitriden oder Carbiden sowie Metallen bestehen können, mit Metallschmelzen weiterer Metalle, wodurch neue Nitrid-, Carbid- und intermetallische Phasen mit verbesserten Verschleiß- und Hochtemperatureigenschaften gebildet werden. Diese Keramik-Metall-Verbundkörper können beispielsweise für tribologische Anwendungen eingesetzt werden.

DE 197 06 925 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern, Keramik-Metall-Verbundkörper und deren Verwendung.

Auf vielen Gebieten der Technik, z. B. für tribologische Anwendungen, werden hochverschleißfeste Keramik-Metall-Verbundkörper mit guten Reibeigenschaften sowohl bei Raumtemperatur als auch im Hochtemperaturbereich benötigt. Derartige Keramik-Metall-Verbundkörper werden durch ein Verfahren hergestellt, bei dem eine Flüssigphaseninfiltration von keramischen Vorkörpern mit metallischen Schmelzen und eine damit gekoppelte Austauschreaktion erfolgen. Die metallischen Komponenten können sowohl als externe Schmelze als auch als interne Schmelze, die dadurch entsteht, daß die Metallphase bereits vor der Schmelzinfiltration/Austauschreaktion (SI/AR) in der Keramikphase verteilt vorliegt, eingebracht werden.

Verfahren zum Herstellen von Metall-Keramik-Verbundkörpern durch Infiltration poröser Keramikkörper wurden bereits in mehreren Patentdokumenten beschrieben.

Die US-A-5,535,857 beansprucht die Herstellung einer metallkeramischen Bremsscheibe über die Infiltration eines porösen SiC-Vorkörpers. Für diesen keramischen Körper wird das SiC-Pulver in die benötigte Form gepreßt und vorgesintert, so daß offene Porenkanäle bestehen bleiben. Die poröse Scheibe wird nun mit einer Aluminium-Legierung infiltriert, wodurch eine metallverstärkte Keramikmatrix entsteht. Das Metall geht während der Infiltration keine Reaktion mit der Matrix ein, so daß die Temperaturbeständigkeit des Werkstoffes von der Verstärkungsmatrix abhängt. Bei einer Aluminium-Infiltration bedeutet das, daß die Einsatzgrenze des Werkstoffes 400°C beträgt.

In einem weiteren Verfahren wird ebenfalls die Infiltration eines keramischen Vorkörpers mit Aluminium beschrieben (US-A-4,988,645). Hierbei wird der Keramikkörper über eine SHS-Reaktion hergestellt (SHS-Reaktion: Self propagating high temperature synthesis, bedeutet die Zündung eines reaktiven Gemisches, wobei sich die Reaktion selbst aufrechterhält und als Reaktionsprodukte die gewünschte Keramikmatrix liefert).

In der US-A-4,033,400 wird die Infiltration eines porösen keramischen Körpers mit einem flüssigen Metall beansprucht, wobei die Matrix aus Si_3N_4 besteht und das Metall sich aus einer Al-Legierung zusammensetzt. Auch hier wird eindeutig darauf Wert gelegt, daß zwischen der Matrix und dem Metall keine Reaktion stattfinden soll.

Die Firma Lanxide Technology beansprucht ebenfalls eine Reihe von Materialien, die über Metallinfiltration hergestellt wurden (z. B. EP-B-0 368 785, EP-B-0 368 784). Diese Patente beanspruchen im wesentlichen neue Verfahrensschritte, wie z. B. die gerichtete Oxidation des keramischen Vorkörpers.

Allen Patenten war bisher eigen, daß keine Reaktionsinfiltration stattgefunden hat. Eine Ausnahme hierbei macht das Patent US-A-4,585,618, worin das einzige Verfahren vorgestellt wird, in dem das infiltrierte Metall (Aluminium) mit der Matrix eine Reaktion eingeht. Ziel dieser Erfindung ist es, eine verstärkte $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik für Elektrolysezellen herzustellen. Zu diesem Zweck wird ein $\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Gemisch mit Aluminium infiltriert. Die Infiltrationszeit beträgt 100 Stunden! Das Reaktionsprodukt besteht aus $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, wobei an der Oberfläche auch Al_3Ti nachgewiesen wird, was allerdings nicht erwünscht ist.

Problematisch ist bei der Herstellung von Keramik-Metall-Verbundkörpern, daß hohe Prozeßtemperaturen erforderlich sind. Dies ist mit hohen Kosten verbunden, da die

Öfen und Reaktionsgefäße einem hohen Verschleiß ausgesetzt sind. Im Falle der Einbringung inerte Inhaltsstoffe sind hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten unbedingt zu vermeiden, da diese unter diesen Bedingungen einer starken Korrosion durch die Metallschmelze ausgesetzt sind. Hohe Schmelztemperaturen treten beispielsweise auf bei der Verwendung der Metalle Titan, Zirkonium, Bor, Vanadium und Chrom. Werden niedrigschmelzende Legierungen oder Metalle verwendet, so liegt die maximale Anwendungstemperatur des Verbundkörpers nur bei der niedrigen Schmelztemperatur der Legierung.

Hinzu kommt, daß die Verwendung externer Schmelzphasen verschiedene verfahrenstechnische Probleme mit sich bringt, die darauf zurückzuführen sind, daß keine stationären Reaktionsbedingungen vorliegen. Mit dem Eindringen der Schmelze von außen wird bereits eine Austauschreaktion gestartet. Hierdurch schiebt sich eine Reaktionsfront durch den Keramikvorkörper. Bedingt durch die Austauschreaktion reichert sich die Schmelze dieser Front mit Reaktionsprodukten an und verliert an reaktiven Metallen. Daher verlaufen durch den Verbundwerkstoff bauteilform- und -größenabhängige Konzentrationsgradienten. Diese können erst durch sehr langes Auslagern bei hohen Temperaturen abgebaut werden. Die Gradienten der Zusammensetzung führen auch zu diskontinuierlichen physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Neben der ungleichmäßigen Verteilung der Phasen können die Gradienten auch zu unterschiedlichen stöchiometrischen Verbindungen mit ebenfalls unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften führen.

Als weiteres Problem tritt das Verstopfen der Poren durch Reaktionsprodukte auf, was ein weiteres Eindringen der Schmelze verhindert. Besonders bei großen Bauteilen sind die Randbereiche wesentlich länger der Schmelze exponiert, wodurch hier viel Reaktionsprodukt abgelagert wird, wogegen die inneren Bereiche nur kurz mit der Schmelze in Berührung kommen. Daher muß eine genaue Kontrolle der Porosität und Porengröße des Keramikvorkörpers erfolgen. Ideal wäre ein radial von außen nach innen abnehmender Porenradius.

Schließlich kann die Infiltration in Abhängigkeit von Art und Zusammensetzung des porösen Keramikvorkörpers, der Metallschmelze oder der Prozeßführung unvollständig verlaufen, so daß eine störende Restporosität im Verbundkörper zurückbleibt. Dieses Problem tritt besonders bei der Verwendung von ausschließlich interner Schmelze auf, da dem porösen Grundkörper aus Metall und Keramik ja kein weiteres Material mehr zugeführt wird.

An dieser Stelle wird auf die mit selbem Zeitrang wie die vorstehende Patentanmeldung eingereichte Patentanmeldung "Verfahren zum Herstellen von Metall-Keramik-Verbundkörpern, Metall-Keramik-Verbundkörper und deren Verwendung" der Anmelderin verwiesen.

Der Erfindung liegt somit: die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern zu entwickeln, bei dem die oben geschilderten Nachteile vermieden werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern gelöst, das die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

- aus 40 bis 95 Vol.-% Keramikanteil und aus 5 bis 60 Vol.-% mindestens zweier hochschmelzender Metalle sowie gegebenenfalls inerten Inhaltsstoffen wird eine Reaktionsmasse hergestellt, wobei die Zusammensetzung der Metalle so gewählt wird, daß sich eine niedrigschmelzende eutektische Phase aus reaktivem und weniger reaktivem Metall bildet,

- die Reaktionsmasse wird unter inerten Bedingungen auf eine Temperatur, die die Bildung einer Schmelzphase erlaubt, erhitzt und die Temperatur wird bis zum Abschluß der Austauschreaktion gehalten.

Eine Ausbildung der Erfindung besteht darin, daß der Keramikanteil der Reaktionsmasse in Form einer losen Schüttung einer Pulvermischung, als Preßling aus einer Pulvermischung oder als vorgesinterte poröse Mischkeramik aus einer Mischung von Nitriden, Carbiden, Siliziden oder Boriden der Elemente Silizium, Titan, Vanadium, Chrom, Eisen, Aluminium, Bor oder Magnesium eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß der Keramikanteil eine offene Porosität von 5 bis 70% aufweist.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Metalle in der Reaktionsmasse in Form einer Metallegierung, als lose Schüttung der Metallpulver, als Pulverpreßlinge oder als grobe Stücke, die mindestens zwei der Elemente Silizium, Zinn, Titan, Zirkonium, Aluminium, Bor, Indium, Magnesium, Kalzium, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer beinhalten, eingesetzt werden.

Weiterhin ist es zweckmäßig, daß die der Keramikanteil an der Reaktionsmasse 20 bis 80 Vol.-% keramische Verstärkungskomponenten in Form von Kurzfasern, Faserge weben, Fasermatten, Platelets und Whiskern als inerte Inhaltsstoffe enthält.

Eine Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß die keramischen Verstärkungskomponenten in Form von beschichteten oder unbeschichteten Kohlenstoffasern oder Siliziumkarbidfasern vorliegen.

Es ist vorteilhaft, daß die Herstellung der Reaktionsmasse mittels ein- oder mehrlagigem Übereinanderschichten der Komponenten, einfachem Mischen der Komponenten, durch Verpressen einer Pulvermischung der Komponenten oder mittels einer Kombination dieser Vorgehensweisen erfolgt.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die Reaktionsmasse in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß unter Argon, im Vakuum oder an Luft erhitzt wird.

Zweckmäßig ist auch, daß bei gepreßten Pulvermischungen aus Keramik- und Metallphase ein langsames Erhitzen mit Heizgeschwindigkeiten von 0,05 bis 3 K/min erfolgt.

Erfindungswesentlich ist weiterhin, daß bei gepreßten oder losen Pulvermischungen aus Keramik- und Metallphase ein äußerer Druck während des Erhitzens, der Schmelzinfiltrations- und der Austauschreaktionsphase aufgebracht wird.

Im Rahmen der Erfindung liegt auch ein durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellter Keramik-Metall-Verbundkörper.

Schließlich ist auch die Verwendung von Keramik-Metall-Körpern in Tribosystemen erfindungswesentlich.

Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß hohe Prozeßtemperaturen vermieden werden können.

Als Metallkomponente werden erfindungsgemäß keine reinen Metalle eingesetzt, sondern eine Legierung zweier hochschmelzender Metalle, die niedrigschmelzende eutektische Phasen aufweisen. Die Zusammensetzung der Metallegierung wird so gewählt, daß eine niedrigschmelzende eutektische Phase aus einem reaktiven und einem weniger reaktiven Metall vorliegt. Durch die bevorzugte Umsetzung des reaktiveren Metalls ändert sich während der Austauschreaktion die Zusammensetzung der Schmelze zugunsten des weniger reaktiven Metalls. Da sich hierdurch die Zusammensetzung der verbleibenden Schmelze von der eutektischen Zusammensetzung entfernt, bleibt als metallische Phase nach der Austauschreaktion nur ein geringer Anteil eutektischer Phase mit niedrigem Schmelzpunkt übrig. Die

metallische Phase besteht überwiegend aus dem weniger reaktiven Metall mit einem hohen Schmelzpunkt.

Auch das Problem der Konzentrationsgradienten und des Verstopfens der Poren durch Reaktionsprodukte kann durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden. Die diesbezüglichen, mit der externen Schmelze verbundenen Probleme lassen sich durch die Verwendung einer internen Schmelze umgehen. Hierzu wird die Metallphase bereits vor der Glühbehandlung im Keramikvorkörper verteilt. Zweckmäßigerweise wird hierzu ein Grünkörper aus einer Metall-Keramikpulvermischung hergestellt. Beim Glühen ist die geschmolzene Metallphase bereits homogen in der Keramik verteilt. Daher findet die Schmelzinfiltration/Austauschreaktion gleichzeitig im gesamten Keramikvorkörper statt. Makroskopische Konzentrationsgradienten können somit nicht entstehen.

Ein weiterer Vorteil dieser Vorgehensweise ist die exakte Kontrolle der Stöchiometrie im Verbundkörper, denn genau die eingesetzte Metallmenge wird umgesetzt. Bei der externen Schmelze muß für die vollständige Infiltration ein mehr oder weniger großes Reservoir an Schmelze bereitgestellt werden. Der Umsatz dieses Reservoirs läßt sich beispielsweise über die Reaktionsdauer und die Eintauchtiefe der Probe nur schlecht kontrollieren. Eine weitere Verkomplizierung tritt auf, wenn die Schmelze selektiv bestimmte Komponenten aus dem Verbundwerkstoff herauslösen kann.

Schließlich kann auch das Problem der störenden Restporosität aufgrund einer unvollständigen Infiltration durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise gelöst werden. Im Falle des Verfahrens mit interner Schmelze kann der Metallanteil so weit erhöht werden, daß beim Glühen eine kontinuierliche und zusammenhängende Schmelzphase gebildet wird. Dadurch wird der gesamte Körper weich, kann in sich zusammensinken oder ganz aufschmelzen und verdrängt die zuvor eingeschlossene Porosität. Die Formtreue ginge bei dieser Vorgehensweise verloren.

Durch die Aufgabe eines äußeren Drucks vor oder während der Austauschreaktion kann die Probe verdichtet werden. Dieses Verfahren ist insbesondere für die Verfahrensvariante mit interner Schmelze von Vorteil. Die Menge an Metallphase wird so gewählt, daß sie mindestens der Gesamtporosität des Grünkörpers entspricht. Da hier die Metallphase fein verteilt vorliegt, reicht bereits ein kurzer Andruck bei oder oberhalb der Schmelztemperatur aus, um die Metallphase zu verdichten. Es kann bei geringen Drücken gearbeitet werden, da der Vorkörper durch die Schmelzphase leicht plastisch verformbar ist. Da die Menge an Schmelze mindestens der Anfangsporosität entspricht, werden so immer nahezu dichte Körper erzeugt. Aus Kostenaspekten ist die Tatsache von Bedeutung, daß die Austauschreaktion danach auch drucklos durchgeführt werden kann.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen dargestellt.

Beispiel 1

reines Metall, interne Schmelze, Ti/Si₃N₄

Als Zusammensetzung der Ausgangskomponenten wird ein molares Verhältnis von Ti/Si₃N₄ von 10/1 gewählt. Zur Herstellung der Grünkörper wird Si₃N₄-Pulver und Ti-Pulver in einem Attritor unter Alkohol (Ethanol) ohne weitere Additive für mehrere Stunden aufgemahlen. Die Trocknung der Pulver erfolgt bei 150°C im Vakuum. Zur Einstellung einer zum Pressen günstigen Agglomeratstruktur wird das Pulver durch ein 80 µm-Sieb gesiebt. Zur Formgebung wird das Pulver in Silikonmatrizen bei 4000 bar für 30 min kaltisostatisch verpreßt. Bei Bedarf können die Grünkörper hier-

nach noch mechanisch bearbeitet werden.

Die Grünkörper werden mit einer Heizrate von 2 K/min unter strömendem Argon auf eine Temperatur von 1700°C gebracht und 4 Stunden gehalten. Durch die Austauschreaktion wird ein Verbundkörper erhalten, dessen feste Bestandteile sich zu ca. 60 Vol.-% aus einer kontinuierlichen metallischen Phase aus überwiegend Ti_5Si_3 und zu ca. 40 Vol.-% aus einer diskreten Phase aus TiN zusammensetzt. Die Dichte des Verbundkörpers beträgt 3,51 g/cm³. Das TiN liegt als prismatische Abscheidung in der Größenordnung von 10 bis 50 µm in der Metallphase vor.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Keramik-Metall-Verbundkörpern, **gekennzeichnet durch** die folgenden Verfahrensschritte:
 - aus 40 bis 95 Vol.-% Keramikanteil und aus 5 bis 60 Vol.-% mindestens zweier hochschmelzender Metalle sowie gegebenenfalls inerten Inhaltsstoffen wird eine Reaktionsmasse hergestellt, wobei die Zusammensetzung der Metalle so gewählt wird, daß sich eine niedrigschmelzende eutektische Phase aus reaktivem und weniger reaktivem Metall bildet,
 - die Reaktionsmasse wird unter inerten Bedingungen auf eine Temperatur, die die Bildung einer Schmelzphase erlaubt, erhitzt und die Temperatur wird bis zum Abschluß der Austauschreaktion gehalten.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Keramikanteil der Reaktionsmasse in Form einer losen Schüttung einer Pulvermischung, als Preßling aus einer Pulvermischung oder als vorgesinterte poröse Mischkeramik aus einer Mischung von Nitriden, Carbiden, Siliziden oder Boriden der Elemente Silizium, Titan, Vanadium, Chrom, Eisen, Aluminium, Bor oder Magnesium eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Keramikanteil eine offene Porosität von 5 bis 70% aufweist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle in der Reaktionsmasse in Form einer Metallegierung, als lose Schüttung der Metallpulver, als Pulverpreßlinge oder als grobe Stücke, die mindestens zwei der Elemente Silizium, Zinn, Titan, Zirkonium, Aluminium, Bor, Indium, Magnesium, Kalzium, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer beinhalten, eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die der Keramikanteil an der Reaktionsmasse 20 bis 80 Vol.-% keramische Verstärkungskomponenten in Form von Kurzfasern Fasergeweben, Fasermatten, Platelets und Whiskern als inerte Inhaltsstoffe enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die keramischen Verstärkungskomponenten in Form von beschichteten oder unbeschichteten Kohlenstofffasern oder Siliziumkarbidfasern vorliegen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Reaktionsmasse mittels ein- oder mehrlagigem übereinanderschichten der Komponenten, einfachem Mischen der Komponenten, durch Verpressen einer Pulvermischung der Komponenten oder mittels einer Kombination dieser Vorgehensweisen erfolgt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmasse in einem abgeschlos-

senen Reaktionsgefäß unter Argon, im Vakuum oder an Luft erhitzt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei gepreßten Pulvermischungen aus Keramik- und Metallphase ein langsames Erhitzen mit Heizgeschwindigkeiten von 0,05 bis 3 K/min erfolgt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei gepreßten oder losen Pulvermischungen aus Keramik- und Metallphase ein äußerer Druck während des Erhitzens, der Schmelzinfiltrations- und der Austauschreaktionsphase aufgebracht wird.

11. Keramik-Metall-Verbundkörper, hergestellt durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verwendung von Keramik-Metall-Körpern gemäß Anspruch 11 in Tribosystemen.